

DERWENT-ACC-NO: 1999-159713

DERWENT-WEEK: 200002

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Manufacture of light emitting  
element for optical communication, spontaneous light  
display optical IC - involves performing annealing to  
polycrystallize porous substrate, after adhering rare earth  
metal

PATENT-ASSIGNEE: KAGAKU GIJUTSU SHINKO JIGYODAN[KAGAN]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0171328 (June 27, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 11017217 A		January 22, 1999	N/A
004	H01L 033/00		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 11017217A	N/A	
1997JP-0171328	June 27, 1997	

INT-CL (IPC): H01L021/20, H01L033/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11017217A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Multiple pores are formed in a single crystal Si, polycrystalline Si, or non-crystalline Si substrate, by electro-chemical etching or mesa etching using mask pattern. Rare earth metal oxides such as Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is adhered on the porous silicon substrate by sputtering. By annealing, the porous substrate is

polycrystallized.

USE - For optical communication, spontaneous light display, optical IC.

ADVANTAGE - Surface density of Er is enhanced. Since the porous substrate is polycrystallized, brittleness is eliminated. Obtains superior light emission characteristics. DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the light emitting element formed by p-type substrate.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/3

TITLE-TERMS: MANUFACTURE LIGHT EMIT ELEMENT OPTICAL  
COMMUNICATE SPONTANEOUS  
LIGHT DISPLAY OPTICAL IC PERFORMANCE ANNEAL  
POROUS SUBSTRATE AFTER  
ADHERE RARE EARTH METAL

DERWENT-CLASS: L03 U11 U12 U13

CPI-CODES: L04-C07; L04-C12A; L04-C16; L04-E03;

EPI-CODES: U11-C03J1; U11-C03J2A; U11-C07D9; U12-A01A2;  
U13-D04A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1666U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1999-046781

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1999-116310

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-17217

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月22日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

A

21/20

21/20

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-171328

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月27日

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 松本 貴裕

茨城県牛久市神谷6-16-19

(72) 発明者 田中 正規

茨城県つくば市松代3-8-11

(72) 発明者 李 定植

茨城県つくば市二の宮2-15-1

(74) 代理人 弁理士 小倉 亘

(54) 【発明の名称】 発光素子材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】  $\text{Er}_2\text{O}_3$  等の希土類金属酸化物を高濃度で Si 基板に注入し、耐久性に優れた発光素子、光結合素子を得る。

【解決手段】 電気化学的エッチング又はマスクパターンを用いたメサエッチングにより Si 基板の表面に多数の細孔を形成した後、多孔質化した Si 表層に  $\text{Er}_2\text{O}_3$  等の希土類金属酸化物をスパッタリングで付着させ、次いで多孔質構造を多結晶構造にするアニーリングを施す。Si 基板としては、単結晶 Si、多結晶 Si、非晶質 Si 等が使用される。アニーリングに先立って、Si 基板表面にある細孔を Si 粉末で充填し、又は Si 基板の表面に Si をエピタキシャル成長させてもよい。

【効果】 希土類金属酸化物が高濃度で注入されるため発光特性に優れ、多結晶化により脆さも解消される。また、酸化物の形態で注入されるため、従来のイオンインプランテーション法における酸化工程が省略される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気化学的エッチング又はマスクパターンを用いたメサエッチングによりSi基板の表面に多数の細孔を形成した後、多孔質化したSi表面に希土類金属の酸化物をスパッタリングで付着させ、次いで多孔質構造を多結晶構造にするアニーリングを施すことを特徴とする発光素子材料の製造方法。

【請求項2】 Si基板として単結晶Si、多結晶Si又は非晶質Siを使用する請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 アニーリングに先立って、希土類金属の酸化物が付着したSi基板表面にある細孔をSi粉末で充填する請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 アニーリングに先立って、希土類金属の酸化物が付着したSi基板の表面にSiをエピタキシャル成長させる請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光通信、自発光ディスプレイ、光集積回路、発光源等に使用される発光素子材料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】Siに希土類元素を注入すると、Si中の酸素原子と希土類元素のイオンとが結合することによる発光が生じる。なかでも、Erは、光ファイバの損失が最も少ない波長に相当する $1.54\mu\text{m}$ の発光を呈するため、光通信、光集積回路等への応用が期待されている。たとえば、Appl. Phys. Lett. 43, p943-945 (1983)では、ErをSi基板中にイオンインプランテーションすることにより、6Kの温度で $1.54\mu\text{m}$ のホトルミネッセンス特性を示すことが報告されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】Erを注入した発光素子で十分な発光強度を得るためには、高濃度でErを注入する必要がある。しかし、従来のイオンインプランテーション法では、Erイオンが重いいため、Er<sup>3+</sup>ビームを安定に得難い。また、Si基板へ数 $\mu\text{m}$ の深さでEr<sup>3+</sup>を打ち込むために大きな加速電圧を必要とする。しかも、Si基板前面にEr<sup>3+</sup>イオンを打ち込む際に、数 $\text{mm}^2$ のイオンビームをウェーハ全体にわたって長時間スキャンさせることが必要になる。このようなことから、Si基板全体へのErイオン注入濃度は、 $10^{19}$ 個/ $\text{cm}^3$ 程度の低濃度に止まる。高濃度でEr<sup>3+</sup>を単結晶Siに注入することには限界があり、必要とする発光強度に必要な濃度までEr注入量を多くすることは困難である。また、イオンインプランテーション法では、Erイオンを高速でSi基板に打ち込むため、点欠陥、線欠陥、ループ欠陥、転位等の欠陥が生成し易い。このような欠陥があると発光効率が低下し、必要とする発光素子が得られない。Er注入の基板には、単結晶Siの外に

ポリSi、非晶質Si、多孔質Si等を使用する試みも検討されている。この場合には、単結晶Si基板と比較して多量のErイオンを注入できるが、多量注入によって点欠陥、線欠陥、転位等の欠陥が発生し易い。その結果、注入量の増加は、却って発光効率を低下させる原因となる。

【0004】一部では、多孔質Siの表面にErを電気化学的に付着させることも試みられている。たとえば、Appl. Phys. Lett. 65, p983 (1994)では、比抵抗が数 $\Omega\cdot\text{cm}$ のp型(100)Si基板を用い、フッ化水素酸溶液中で $1\sim 8\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流を供給する陽極化成処理により多孔質Siを作製し、次いでErCl<sub>3</sub>を解かしたエタノール溶液中に多孔質Siをカソードとして浸漬し、Er<sup>3+</sup>を多孔質Siの表面に電着させることが報告されている。しかし、多孔質Siは脆い構造であり、しかも電流注入型発光素子を作製する場合には多孔質Siと電極との接点が非常に小さいので、Erを電着させた多孔質Si発光素子は、接点に大きな電界がかかり、寿命が極端に短い。本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、多孔質化したSi表層に希土類金属の酸化物をスパッタリングで付着させ、次いで多孔質Siをアニーリングにより多結晶化することにより、発光特性に優れた良質の膜を作製することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の製造方法は、その目的を達成するため、電気化学的エッチング又はマスクパターンを用いたメサエッチングによりSi基板の表面に多数の細孔を形成した後、多孔質化したSi表面に希土類金属の酸化物をスパッタリングで付着させ、次いで多孔質構造を多結晶構造にするアニーリングを施すことを特徴とする。Si基板としては、単結晶Si、多結晶Si、非晶質Si等が使用される。希土類金属の酸化物としては、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が使用され、スパッタリング時間、プラズマ強度等によって注入濃度を制御することができる。希土類金属の酸化物を付着させた多孔質Siは、 $800\sim 1400^\circ\text{C}$ に $10\sim 60$ 分加熱し、次いで徐冷するアニーリングによって多結晶化される。以下の説明では、希土類金属の酸化物をEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で代表させて説明する。

【0006】多孔質化の程度によっては、アニーリングでSi基板表面を十分に多結晶化できないことがある。このような場合、アニーリングに先立って、スパッタリング処理されたSi基板表面にある細孔をSi粉末で充填する方法、スパッタリング処理されたSi基板の表面にSiをエピタキシャル成長させる方法等が採用される。以下の説明では、希土類金属としてErを例にとつ

て説明するが、本発明はこれに拘束されるものではなく、Yb（発光波長 $1\mu\text{m}$ ）、Nd（発光波長 $1.06\mu\text{m}$ ）等、他の希土類元素も同様に使用可能である。

#### 【0007】

【実施の形態】Si基板としては、単結晶Si、多結晶Si、非晶質Si等が使用される。Si基板は、電気化学的なエッチングにより表面が多孔質化される。たとえば、48%フッ酸水溶液に0.1~5倍のエチルアルコールを加えた溶液にp型Si基板を浸漬し、電流密度5~500mA/cm<sup>2</sup>で1~60分間陽極処理すると、

基板表面が多孔質化される。このとき、フッ酸水溶液に対しエチルアルコールが0.1倍未満になると、陽極処理時に生成した泡によって多孔質化が阻害される。逆に5倍を超えるエチルアルコールでは、多孔質の構造が極端に脆くなるため、安定的な試料の取扱いが困難になる。また、電流密度が500mA/cm<sup>2</sup>を超えると多孔質化ではなく電解研磨が起こり始め、逆に5mA/cm<sup>2</sup>に満たない電流密度では長時間の処理を必要とする。

【0008】n型基板を使用する場合には、同様な処理条件に加え、陽極化成処理時にSi基板を光照射することが必要である。n型Si基板から作製した多孔質Siは、p型Si基板から作製した多孔質Siに比較して、同じ電流密度で化成処理しても多孔度が低いため、多孔質構造が安定になる。マスクパターンを用いてメサエッチングすると、Si(100)基板ではV溝が、Si(110)基板では垂直溝が形成される。V溝を使用する場合には、V溝全体にわたってEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が一様にスパッタされるため、厚く且つEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の濃度勾配が緩やかな発光層が形成される。他方、垂直溝では、溝の底面にEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がスパッタされるため、薄いものの、 $\delta$ 関数的に局部的にEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が高濃度に注入された発光層が形成される。

【0009】多孔質化されたSi基板に対して、プラズマスパッタリング等により希土類金属の酸化物を付着させる。RFマグネトロンスパッタリングを用いた場合、Arガス圧 $10^{-1}$ ~ $10^{-3}$ トル、RF出力0.1~5W/cm<sup>2</sup>でEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をスパッタリングすると、1分間に50~100ÅのEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜が多孔質化されたSi基板に堆積される。この堆積条件でスパッタリングを10分程度継続すると、 $10^{20}$ ~ $10^{22}$ 個/cm<sup>3</sup>の高濃度でEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多孔質Siの細孔表面に付着する。Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の付着量はスパッタリング時間、プラズマ強度等によって定まるが、Er付着濃度が $10^{20}$ 個/cm<sup>3</sup>以上となるように条件設定することが好ましい。このようにしてスパッタリングされた希土類金属の酸化物は、すでに発光体として有効な作用を呈するため、イオンインプランテーション法等のように酸化処理の工程を必要としない。

【0010】Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がスパッタリングされた多孔質

Siは、レーザアニーリング、真空アニーリング等の処理によって脆い多孔質構造が多結晶Siに変換される。このとき、多結晶Siの内部にまでEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が拡散しているため、アニーリングによって従来のイオンインプランテーションに比較して $10^{20}$ 個/cm<sup>3</sup>以上の高濃度でEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含んだ多結晶のSi膜が形成される。アニーリングには、不活性雰囲気、真空雰囲気等の非酸化性雰囲気が使用され、たとえば800~1400℃に10~60分加熱した後で徐冷する条件が採用される。800℃未満の加熱温度や10分に達しない短時間加熱では、多結晶化が十分に進行しない。逆に、1400℃をこえる加熱温度や60分を超える長時間加熱では、膜全体に均一に分散したEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>自体が再凝集を起こし、膜の発光特性を劣化させる。

【0011】多孔質の程度によっては、アニールによって多結晶化が十分に進行しないことがある。たとえば、n型Si基板を使用した場合、細孔及びSiコラムの径が数 $\mu\text{m}$ の大きな多孔質構造となるため、800~1200℃の温度ではアニーリングによって膜を平坦化できない。このような場合、スパッタリング処理後の多孔質SiをSiの融点1400℃以上まで加熱し、又は多孔質Siに0.05 $\mu\text{m}$ 程度の超微粉Siを散布して細孔を埋め、又はSiをエピタキシャル成長させることにより、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の蒸発を抑制した条件下でアニールすることが好ましい。このようにして、多孔質構造の細孔を埋めると多結晶Siと同様な構造が得られ、ひいては多結晶Siと同様に温度800~1400℃でアニールできる。

【0012】Erが高濃度に注入されたSiは、発光素子、可視発光素子等に使用される。たとえば、発光素子では、図1、2に示すような積層構造が採用される。図1のpn接合型発光素子は、次のように作製される。p型Si基板1の裏面にBをイオン注入してp<sup>+</sup>層を形成し、p<sup>+</sup>層とオーミック接合するA1電極(+極)2を蒸着法で形成する。p型Si基板1の表面側には、前述した方法で $10^{20}$ 個/cm<sup>3</sup>以上のEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む発光層3を形成し、大量のPをドーピングして活性化させたSiのエピタキシャル成長膜4を発光層3の上に形成する。このようにして形成された多層膜にメサエッチングでV溝を形成し、V溝に臨む表面を酸化処理して酸化膜5を形成する。次いで、表面酸化膜をエッチング除去し、n<sup>+</sup>のエピタキシャル成長膜4の上にA1電極6(-極)を蒸着する。このpn接合型発光素子では、酸化膜5を介して発光が取り出される。

【0013】n型Si基板を使用する場合、図2に示すような構造をもつpn接合型発光素子が作製される。この場合、n型Si基板7の裏面にPをイオン注入してn<sup>+</sup>層を形成し、n<sup>+</sup>層とオーミック接合するA1電極(-極)8を蒸着法で形成する。n型Si基板7の表面側には、前述した方法で $10^{20}$ 個/cm<sup>3</sup>以上のEr<sub>2</sub>

O<sub>3</sub>を含む発光層9を形成し、Bを高濃度にドーピングしたp<sup>+</sup>層10を発光層9の上に形成する。次いで、Bドーピング層10を酸化して酸化膜11を形成し、酸化膜11の一部をエッチング除去し、Bドーピング層10の上にA1電極12(+極)を蒸着する。このpn接合型発光素子では、上部から発光が取り出される。

#### 【0014】

【実施例】比抵抗3〜5Ω・cmのp型(100)Si基板から、次の手順で発光素子を作製した。HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>O=1:2:1の溶液にSi基板を陽極として浸漬し、電流10mA/cm<sup>2</sup>を60分供給し、Si基板を電解エッチングした。電解エッチングにより、Si基板の表面が多孔質化した。Si基板表面に形成された多孔質構造は、それぞれ5nm程度の細孔及びSiコラムからなっていた。表面が多孔質化されたSi基板に対し、Arガス圧10<sup>-2</sup>トル、RF出力2W/cm<sup>2</sup>、スパッタリング時間10分の条件下でEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をRFマグネトロンスパッタリングした。スパッタリング後の表面をSEM観察すると、図3で模式的に示すように多孔質Siの表面及び細孔13の底面に多量のEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が付着し、細孔13に臨むSiコラム14の側面にはEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が薄く付着していた。

【0015】次いで、真空中で1000℃に30分加熱し、降温速度1℃/秒で徐冷するアニーリングを施した。アニーリングされたSi基板の表面は、100nm〜数μmの結晶粒からなる膜厚5μm程度の多孔質Siとなっており、この多孔質Siに10<sup>20</sup>個/cm<sup>3</sup>のEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>発光体が含まれていた。このような膜をもつSi基板から、図1に示すpn接合型発光素子を作製し

た。得られたpn接合型発光素子の発光特性を調査したところ、従来のイオンインプランテーションで素子の発光効率(10<sup>-6</sup>程度)と比較して10<sup>4</sup>倍程度高い発光効率(約10<sup>-2</sup>)を示した。

#### 【0016】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明においては、多孔質化したSiにEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をスパッタリングした後、アニールすることにより表層のEr濃度を高めている。そのため、従来のイオンインプランテーションと比較して格段に高濃度のErをSi表層に注入することができ、優れた発光特性を呈する材料が得られる。また、多孔質化したSi表層を多結晶化しているため、多孔質に起因する脆さがなく、電極との接点を比較的大きくすることができ、得られる発光素子の寿命も長くなる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に従ってErを高濃度で表層に注入したp型Si基板で形成された発光素子

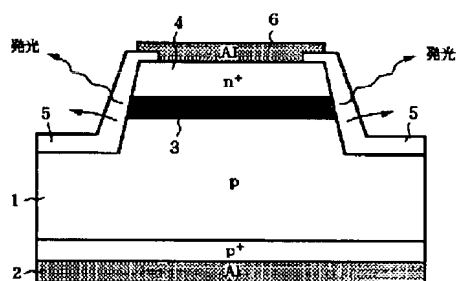
【図2】 本発明に従ってErを高濃度で表層に注入したn型Si基板で形成された発光素子

【図3】 RFマグネトロンスパッタリングで多孔質Siに付着したEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を示す模式図

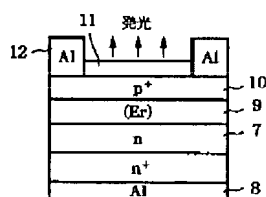
#### 【符号の説明】

- 1: p型Si基板    2, 12: Al電極(+)  
3, 9: 発光層  
4: エピタキシャル成長膜    5, 11: 酸化膜  
6, 8: Al電極(-)  
7: n型Si基板    10: Bドーピング層    13: 細孔  
14: Siコラム

【図1】



【図2】



【図3】

